

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **60-013816**(43)Date of publication of application : **24.01.1985**(51)Int.Cl. **C08J 3/16**(21)Application number : **58-121497**(71)Applicant : **SHOWA DENKO KK**(22)Date of filing : **06.07.1983**(72)Inventor : **KUSHIBIKI NOBUO  
KAI TAKASHI  
SAEDA SHIGERU****(54) PREPARATION OF FINE PARTICLES OF THERMOPLASTIC RESIN****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain fine particles useful as a coating compound for baking inexpensively, having spherical dense structure having arbitrarily adjustable sphere diameter and particle size distribution, by dispersing a thermoplastic resin into a non-compatible medium at a specific temperature with stirring, separating it from the medium.

**CONSTITUTION:** A thermoplastic resin (e.g., polyethylene, polyvinyl halide, polyamide, etc.) is sufficiently dispersed into a medium (e.g., polyethylene glycol, etc.) having no compatibility with the resin at a temperature  $\geq$  the melting point and the softening point of the resin and the medium with stirring, and the resin is separated from the medium. For example, 1W70wt% fine particles of polyethylene is blended with polyoxyethylene, heated at 135W250° C, stirred, dissolved or washed with water or a low-boiling organic compound or its mixture, and the polyoxyethylene is removed, to give spherical fine particles of polyethylene having  $\leq 500\mu\text{m}$  particle diameter.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—13816

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 J 3/16

識別記号

庁内整理番号  
7248—4F

⑭ 公開 昭和60年(1985)1月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 熱可塑性樹脂微粒子の製造法

⑯ 特 願 昭58—121497

⑰ 出 願 昭58(1983)7月6日

⑱ 発 明 者 櫛引信男

大分市大字中ノ洲2番地昭和電  
工株式会社内

⑲ 発 明 者 甲斐丘

大分市大字中ノ洲2番地昭和電

工株式会社内

⑳ 発 明 者 佐枝繁

大分市大字中ノ洲2番地昭和電  
工株式会社内

㉑ 出 願 人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9  
号

㉒ 代 理 人 弁理士 青木朗

外3名

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂微粒子の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 熱可塑性樹脂(A)を、該樹脂(A)と実質上非相溶性の媒体中で該樹脂(A)及び媒体の融点又は軟化点以上の温度で脱押して十分に分散せしめた後、熱可塑性樹脂(A)を媒体から分離することを特徴とする実質上球状の熱可塑性樹脂微粒子の製造法。

2. 媒体が熱可塑性樹脂(A)と実質上非相溶性の他の熱可塑性樹脂(B)である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 媒体が熱可塑性樹脂(A)と実質上非相溶性の液状高分子化合物である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は実質上球状の熱可塑性樹脂微粒子の製造法に関し、更に詳しくは球の大きさ及び粒径分

布を任意に制御することができる実質的に球状又は長球状の緻密な構造の熱可塑性樹脂微粒子の製造法に関する。

従来技術

従来、熱可塑性樹脂の微粒子を製造するには、例えば水懸重合法やエマルジョン重合法により、油溶性モノマーの重合体を得る方法、機械的に粉砕した後に加熱処理を施して球形粒子を得る方法などが知られている。しかしながら、前者はこの方法を適用して得られる熱可塑性樹脂の種類が重合開始方法、モノマーの性質等によって限定されており、実際にはポリスチレン及びその誘導体に対して適用されているのみである。一方、後者は製造コストが高価であり、得られた微粒子が破砕体であるため粒子の形状が不均質であり、融点若しくは軟化点の低い樹脂に対する適用が困難である等の欠点を有している。

更に別の方法として、ポリマー溶液から微粒子を製造する方法が提案されている。例えば、特公昭57-58372号公報にはポリプロピレンを有機溶

媒に均一に溶解せしめた後、静止条件下に冷却して小粒状ポリプロピレンを製造する方法は記載されているが、この方法は、極めて限定された条件下で実施しなければならず、また特開昭57-119927号公報にはポリエチレン又はエチレン共重合体を脂肪族ケトン中に懸濁せしめ、攪拌下にポリマーの軟化点以上に加熱後、冷却して粉状エチレンポリマーを製造する方法が記載されているが、この方法によった場合には、後述の比較例1に示す如く得られた粒子は微細粉末ではあるが、球形微粒子は得られない。

#### 発明の目的

本発明の目的は、実質上完全に球形（真球状）の熱可塑性樹脂の微粒子であって、しかも粒径及び粒度分布を、粒度分別することなく、任意に調節することができる熱可塑性樹脂微粒子の製造法を提供することにある。

#### 発明の構成

本発明に従った熱可塑性樹脂微粒子の製造法は、熱可塑性樹脂(A)を、該樹脂(A)と実質上非

相溶性の媒体中で該樹脂(A)及び媒体の融点又は軟化点以上の温度で攪拌して十分に分散せしめた後、熱可塑性樹脂(A)を媒体から分離することを特徴とする。

#### 発明の構成の具体的説明

本発明が適用しうる熱可塑性樹脂(A)としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン-酢酸ビニル共重合体などで代表されるポリオレフィン及びオレフィン共重合体、ポリハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニル共重合体、ポリアクリル酸及びその誘導体並びにそれらの共重合体、ポリスチレン及びその誘導体並びにそれらの共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテルなどをあげることができる。

本発明に従えば、これらの熱可塑性樹脂(A)をその融点もしくは軟化点以上の温度でその温度において液状の適当な媒体中で攪拌し、媒体中に懸濁分散させて冷却固化することによって球形微粒子が得られるものであり、媒体としては前記熱可塑性樹脂(A)と実質上非相溶性のものを使用し

なければならない。本明細書において、「実質上非相溶性の」媒体とは、ISO(International Standard Organization)175-1981(B)に記載の方法に従って縦50mm×横50mm×高さ4mmの熱可塑性樹脂(A)のテストピースを70℃の媒体中に24時間浸漬したときの浸漬前後の重量変化率が±0.5%以下であるような媒体をいう。

本発明の実施にあたっては、熱可塑性樹脂(A)1~70重量%を媒体(B)99~30重量%を両者が液体であるような状態で十分に攪拌混合する。この際、得られる熱可塑性樹脂微粒子の粒子径及び粒子径分布は熱可塑性樹脂(A)と媒体との液体状態での粘度の差、界面張力及び攪拌力などの因子によって影響され、これらを適当に選定して組合せることにより粒子径及び粒子径分布を任意に調節することができる。例えば、前記粘度差を小さくすると、得られる熱可塑性樹脂微粒子の球径は小さくなり、界面活性剤を使用して界面張力を小さくすると球径は小さくなり、また攪拌を激しくすると球径は小さくなる。得られる熱可

塑性樹脂微粒子の粒径は500μm以下の範囲で調節することができる。

媒体としては、熱可塑性樹脂(A)と実質上非相溶性の、熱可塑性樹脂(B)、液状高分子化合物又は高分子溶液をあげることができる。

本発明において媒体として使用することができる熱可塑性樹脂(B)としては、熱可塑性樹脂(A)と、両者の融点又は軟化点以上の温度で互いに相溶しない事が必須である。特に熱可塑性樹脂(A)より融点若しくは軟化点が低い熱可塑性樹脂(B)の組合せた系を使用するのが好ましく、熱可塑性樹脂(B)を遠心等の機械的分離操作により容易に分離しうる系が好ましい。最も広範囲に適用しうるのは、ポリジメチルシロキサン、ポリオレフィンワックス、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の低融点又は液状ポリマーであり、その他グリセリンなどの高粘度低分子化合物も使用できる。

また、熱可塑性樹脂(A)を溶解しない有機溶媒に該溶媒に溶解し且つ熱可塑性樹脂(A)と実

質的に非相溶性のポリマーを溶解した高分子溶液を用いることができる。熱可塑性樹脂(A)とこれと非相溶性の媒体との分離は、前述の如く、透過などの機械的分離方法によることができるが、更に熱可塑性樹脂(A)を溶解せず、熱可塑性樹脂(B)のみを溶解する水又は低沸点有機化合物で熱可塑性樹脂(B)を溶解除去して熱可塑性樹脂(A)の微粒子を得ることもできる。更にサイクロトロンその他の分離方法を使用することもできる。得られた微粒子は常法によって乾燥することができる。

例えば、ポリエチレンの球形微粒子は、典型的には、ポリエチレン微粒子をポリオキシエチレンに對し1~70重量%の割合で混合し、135℃~250℃の温度範囲で加熱し、攪拌することにより、500μm以下の球状微粒子を容易に製造することができる。ポリエチレン微粒子は水もしくは低沸点有機化合物又はそれらの混合物で溶解又は洗浄してポリオキシエチレンを除去し乾燥させて得られる。

図(260倍)を第1図に示す。

#### 粒度分布

105μmまで	30.2重量%
105~250μm	68.6重量%
250μm以上	1.2重量%

#### 実施例2

融解指数(190℃/2.16kg)が20g/10minのポリエチレン30gと、ポリエチレングリコール(分子量20000、重量変化率~0.03%)70gの組成物を実施例1と同様な加工工程で処理することにより、以下の粒度分布を有する球状のポリエチレン粒子が得られ、得られた粒子は顕微鏡観察結果、実施例1と同様の球状であった。

#### 粒度分布

105μm以下	8.0重量%
105~250μm	74.8重量%
250μm以上	17.2重量%

#### 実施例3

融解指数(190℃/2.16kg)が2000g/10minのポリエチレン30gと、ポリエチレ

このようにして製造した実質上球形の熱可塑性樹脂の微粒子は、焼付塗装用塗料、静電塗装用塗料などに好適に使用することができる。

#### 実施例

以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

#### 実施例1

攪拌機を備えた300mlフラスコ中に融解指数(190℃/2.16kg)が2000g/10minのポリエチレン30gと、ポリエチレングリコール(分子量6000、ISO175-1981(E)によるポリエチレンの重量変化率(以下、単に重量変化率という)-0.04%)70gを装入した。両ポリマーは170℃で完全に融解した。これを170℃で30分間、攪拌した後、水中に投入し、両ポリマーを凝固させた。凝固物から温水を用いて、ポリエチレングリコールを除去したところ、以下の粒度分布を有する球状のポリエチレン粒子が得られた。得られた球状ポリエチレン粒子の顕微鏡写

ングリコール(分子量20000、重量変化率~0.04%)70gの組成物を実施例1と同様な加工工程で処理することにより、球状のポリエチレン粒子を得た。得られた粒子は実施例1と同様の球状で、粒度分布は以下の通りであった。

#### 粒度分布

63μm以下	49.8重量%
63~105μm	48.9重量%
105μm以上	2.0重量%

#### 実施例4

融解指数(190℃/2.16kg)2000g/10minのポリエチレン10gと、ポリエチレングリコール(分子量20000)90gとの組成物を実施例1と同様な加工工程で処理することにより、球状のポリエチレン粒子を得た。得られた粒子の粒度分布は以下の通りであった。

#### 粒度分布

63μm以下	96.3重量%
63~105μm	3.0重量%
105μm以上	0.7重量%

実施例 5

融解指数 (190℃/2.16kg) 2000g / 10 min のポリエチレン 30g と、ポリエチレングリコール (分子量 20000) 70g と、アニオン系界面活性剤 5 重量部との組成物を実施例 1 と同様な加工工程で処理することにより、平均粒径 20  $\mu$ m の均一な球状のポリエチレン粒子を得た。

実施例 6

スチレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体 (Diamond Shamrock 社製 L707) 30g と、ポリエチレングリコール (分子量 20000、重量変化率 +0.06%) 70g との組成物を実施例 1 と同様な加工工程で処理することにより、粒径 5 ~ 50  $\mu$ m の球状のスチレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体の粒子を得た。

実施例 7

エチレン-ブテン-1 共重合体 30g と、ポリエチレングリコール (分子量 20000、重量変化率 +0.01%) 70g との組成物を実施例 1 と同様な加工工程で処理することにより、球状のエチレン

-プロピレン共重合体の粒子を得た。得られた粒子は真球状で、粒度分布は以下の通りであった。

粒度分布

250 ~ 350 $\mu$ m	10.4 重量%
350 $\mu$ m 以上	89.6 重量%

実施例 8

エチレン-プロピレン共重合体 30g と、ポリエチレングリコール (分子量 20000、重量変化率 -0.02%) 70g との組成物を実施例 1 と同様な加工工程で処理することにより、粒子径 50 ~ 500  $\mu$ m の球状のエチレン-プロピレン共重合体を得た。

実施例 9

エチレン-ビニルアセテート共重合体 (昭和電工社製 GM22-1) 30g と、ポリエチレングリコール (分子量 20000、重量変化率 +0.15%) 70g との組成物を実施例 1 と同様な加工工程で処理することにより、粒子径 10 ~ 100  $\mu$ m の球状のエチレン-ビニルアセテート共重合体を得た。

実施例 10

63 ~ 105 $\mu$ m	36.3 重量%
105 ~ 250 $\mu$ m	33.4 重量%
250 $\mu$ m 以上	14.7 重量%

比較例 1

低密度ポリエチレン ( $M I = 0.4$ ) 50g、メチルイソブチルトン 400 ml 及び *n*-デカン 100 ml を選流冷却器を備えた 2 l フラスコ中に入れ、110℃で30分間攪拌した。その後攪拌し乍ら室温まで除冷し、遠別してポリエチレン粒子を採取した。

得られたポリエチレン粒子は第2図の顕微鏡写真 (260倍) に示すように粒状ではあるが粒状ではなく複雑な形状のものであった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた球状ポリエチレン微粒子の構造を示す顕微鏡写真 (260倍) であり、

第2図は比較例1で得られたポリエチレン微粒子の構造を示す顕微鏡写真 (260倍) である。

ポリプロピレン ( $M F I = 20g/10min$ ) 30g と、ポリエチレングリコール (分子量 20000、重量変化率 -0.02%) 70g との組成物を、240℃で融解、攪拌すること以外は、実施例1と同様な加工工程で処理することにより、球状のポリプロピレン粒子を得た。粒度分布は以下の通りであった。

粒度分布

250 $\mu$ m 以下	11.4 重量%
250 ~ 350 $\mu$ m	27.0 重量%
350 $\mu$ m 以上	73.0 重量%

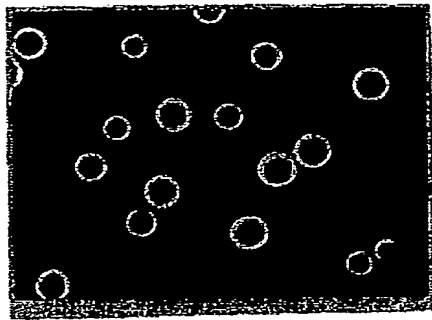
実施例 11

ナイロン 6 30g と、ポリエチレングリコール (分子量 20000、重量変化率 -0.06%) 70g との組成物を、240℃で融解、攪拌すること以外は、実施例1と同様な加工工程で処理することにより、球状のナイロン 6 粒子を得た。粒度分布は以下の通りであった。

粒度分布

63 $\mu$ m 以下	15.6 重量%
---------------	----------

第 1 図



第



BEST AVAILABLE COPY